

学校编码：10384

密级_____

学号：B200334002

廈門大學

博 士 学 位 论 文

珠江与密西西比河口碳酸盐系统的
比较研究

A comparative study on the carbonate system between the
Pearl and Mississippi River estuaries

郭香会

指导教师姓名：戴民汉 教授
蔡卫君 教授

专 业 名 称：海洋化学

论文提交日期：2009 年 2 月

论文答辩时间：2009 年 3 月 9 日

2009 年 3 月

**A comparative Study on the Carbonate System
between the Pearl and Mississippi River Estuaries**

By

Xianghui Guo

Under the supervision of

Dr. Minhan Dai and Dr. Wei-Jun Cai

A Dissertation Submitted to the Graduate School of

Xiamen University

for the Degree of

Doctor of Philosophy

College of Oceanography and Environmental Science

Xiamen, Fujuan


March 2009

答辩委员会

主席：

陈镇东 教授

（台湾中山大学海洋地质及化学研究所）



委员：

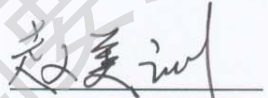
黄天福 教授

（台湾中央研究院环境变迁研究中心）



赵美训 教授

（同济大学海洋与地球科学学院）



王旭晨 研究员

（中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室）



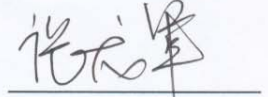
陈立奇 研究员

（国家海洋局第三海洋研究所大气化学与全球变化重点实验室）



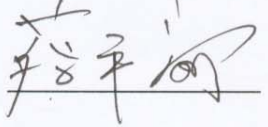
张龙军 教授

（中国海洋大学环境科学与工程学院）



蔡平河 教授

（厦门大学海洋与环境学院）



日期：2009年3月9日

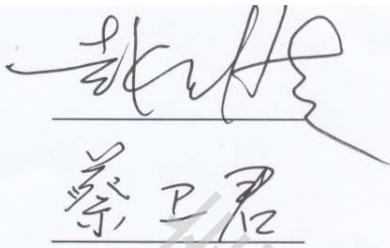
指导教师

戴民汉 教授

(厦门大学海洋与环境学院)

蔡卫君 教授

(美国佐治亚大学海洋科学系)



Handwritten signatures of the supervisors, Dai Minhan and Cai Weijun, written in black ink on a white background.

日期: 2009 年 3 月 9 日

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（厦门大学海洋碳循环）课题（组）的研究成果，获得（厦门大学海洋碳循环和美国佐治亚大学 CO₂ 研究）课题（组）经费或实验室的资助，在（厦门大学海洋碳循环和美国佐治亚大学 CO₂ 研究）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

2009 年 2 月 25 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ☒ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2009 年 2 月 25 日

序

2001年8月刚获得硕士学位的我怀着一腔热情来到一家改革做得非常好的国有企业工作。然而现实令我失望，沉闷的工作使我一度陷入了消沉，我仿佛已经看到了退休时的景象……

经过几个月的考虑，我决定改变自己的生活，于是攻读博士学位的想法又渐渐复苏。这次我很慎重，一定要找个感兴趣的领域。我的基础是化学，硕士学位是环境科学，所以如果继续求学，我可选择化学，也可以选择环境科学或环境化学。第一轮搜索是在化学领域，在这个领域我并没有找到一个令我眼前一亮的研究方向。于是过了几天又开始第二轮搜索。无意中链接到厦门大学的网页，当我打开环境科学的招生目录时，一个仿佛熟悉的名字出现在眼前：戴民汉，但是我却又不认识他。也许这就是缘分，直觉告诉我他就是我未来的导师。经过信件往来的接触，他给我打开了一扇门，让我看到了一个新奇的世界。

经过跟戴老师和当时还是戴老师学生的翟惟东的一些信件的联系，我决定给他打个电话。2002年9月13日上午，我悄悄地从公司溜出来回到家中，很紧张地拨通了戴老师办公室的电话，直到电话的另一端传过一个颇具磁性的声音：“喂^^……”我心里的石头才落了地。戴老师所有的邮件都是用英文写的，如果他电话里也用英语，我该怎么办？我当时的英语水平是远不足以对话的。

2003年3月我第一次来到厦门，第一次见到气宇非凡的戴老师。这也是我有生以来第一次见到海，第一次听说海洋中还有叶绿素……。考完回到家正赶上“非典”疫情的恶化，如果再晚一天回去，我就要被隔离观察了……。2003年5月，我辞职在家准备开始新的工作和生活，一边在家读读文章，一边开始打点南下的行李。先生在一旁窃笑：“离开学还早……”。8月临行的前一天，我包了先生最爱吃的水饺冻在冰箱里……

这一切仿佛就发生在昨天，可时间已经过去了2000多个日夜。在这六年中，有辛酸，有喜悦，有艰辛，有感动，也有收获。2004年2月第一次出海时晕船的痛苦，2004年7月夜以继日地赶第一篇文章时的艰辛，2005年1月第一次看到白海豚时的兴奋，同样在2005年1月看到被人恨不能“一棍子打死”的审稿意见时的沮丧，2005年4月第一次看到自己做出来的深水剖面图的自豪，2005年5月第一次与外国人交

谈时的紧张，2005年8月第一次踏出国门时的激动，2005年10月在恶劣的天气中考察船在长江口外熄火时的无奈，……。2005年9月，我还在法国科西嘉参加第二届国际 SOLAS Summer School 时收到戴老师的邮件，我们2004年9月投稿到 *Marine Chemistry* 的文章被正式接收，当时我兴奋不已。2005年11月的某一天晚上，我们在凌峰楼前大榕树下喝啤酒；2005年12月在冰冷刺骨的长江水中做培养实验，2006年4月第一次到墨西哥湾就遇到恶劣的海况，2006年6月在墨西哥湾钓到居然比我还重的大鱼，2006年9月随潜艇潜入墨西哥湾看到真正的海底世界，2006年10月在 Sapelo 岛第一次看到鳄鱼，……。一切都发生地那么自然，又那么难忘。日子就这样紧张忙碌地过着。直到有一天，我看到很多慕名已久的科学家就站在我面前，跟他们交流我不再那么拘束，站在讲台上宣讲我的研究结果也不再那么紧张，我才发现原来我在进步……

想不到的事情也那么多，结识蔡卫君教授的过程就是其中之一。第一次见蔡老师是2003年11月的一个晚上，戴老师和蔡老师来到凌峰楼202实验室，当戴老师向我介绍他时，我的第一感觉是：怎么戴老师的朋友也这么年轻！因为在我的印象中，教授大都是老先生的。第二次见面是2005年5月，他来参加 Coastal Ecosystem Responses to Changing Nutrient Inputs from Large Temperate and Subtropical Rivers 国际学术研讨会。我的任务是把他从机场接到厦大校园，研讨会结束后再把他从厦大送到机场。我的前半任务完成了，可是后半却没有。我在约定的时间到了约定的地点，但是却没遇到他。等过了约定的时间我意识到建文楼有两个门时，他们已经在去机场的路上了。后来，这个令我一直心存内疚的科学家成了我的导师之一，也成了影响我后半生最重要的人之一……

这本论文记录了我这六年的历程，也凝聚了我这六年的心血。更确切地说，不是我自己的，还有戴老师、蔡老师、翟博士、厦门大学 OCG 和佐治亚大学 CO₂ Lab 的所有成员，以及默默地支持了我六年多的丈夫。

郭香会

2009年1月于厦门大学曾呈奎楼 B510

摘要

已有报道显示,在全球尺度上河口每年向大气释放 CO_2 的量高达 0.34 Gt C , 这个量甚至与河口以外的近海所吸收的 CO_2 相当。但该结论是基于非常有限的河口 CO_2 通量数据得出的,特别是低纬度河口 CO_2 通量研究非常缺乏,因此应加强河口 CO_2 通量及其控制机制研究,降低其估算的不确定性,并最终达到预测的目的。低纬度河口的面积为 $0.56 \times 10^6 \text{ km}^2$, 占全球河口总面积的 60%, 因而低纬度河口可能对全球尺度上河口 CO_2 通量评估具有至关重要的作用。珠江口和密西西比河口都是低纬度的大河河口,其纬度相近,而且都邻近寡营养盐的半封闭的边缘海。但是这两个系统的淡水流量、碳酸盐含量、生产力等都有显著的差别。本研究拟对这两个河口的碳酸盐体系进行较为系统的研究,并尝试对这两个系统进行比较,以便更好地揭示河口 CO_2 通量变化及其主要控制机制,进而揭示低纬度河口在全球河口 CO_2 通量研究中的重要地位,及其河流/河口对邻近陆架碳循环的影响。

本研究的主要结果来自在珠江口实施的 7 个航次和在密西西比河口 (及其冲淡水/路易斯安娜陆架区) 实施的 5 个航次的观测数据。测定的参数包括碳酸盐系统的 CO_2 分压 ($p\text{CO}_2$)、溶解无机碳 (DIC)、pH 和总碱度 (TAlk) 以及溶解氧 (DO) 等其他水化学参数。本研究拟回答的主要科学问题包括: (1) 珠江口上游高 $p\text{CO}_2$ 的形成和维持机制是什么? (2) 珠江口 CO_2 通量的季节变化如何? 其主要控制机制是什么? (3) 珠江口 DIC 浓度和输出通量的季节变化如何? 其主要控制过程是什么? 对邻近的南海北部陆架的 CO_2 通量有什么影响? (4) 密西西比河口邻近的路易斯安娜陆架碳酸盐系统的分布如何? 其主要控制机制是什么? (5) 珠江口 CO_2 通量研究对全球河口 CO_2 通量研究有何意义? (6) 两个系统碳酸盐系统有何异同?

研究发现,珠江口的 $p\text{CO}_2$ 分布呈现显著的空间差异和季节变化。从空间分布上讲,珠江口上游终年维持着高达 $7000 \mu\text{atm}$ 的 $p\text{CO}_2$, 向下游方将逐渐降低; 从季节变化来讲,上游和中游春、夏季的 $p\text{CO}_2$ 比秋、冬季高。伶仃洋以外的万山群岛附近水域冬季和夏季的 $p\text{CO}_2$ 比春、秋季低。珠江口夏季的 CO_2 释放通量为 $30.18 \text{ mol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, 是冬季的 6 倍。超额 CO_2 与 O_2 亏损的耦合分析表明,上游 (黄埔水道) 高 $p\text{CO}_2$ 的主要形成和维持机制是强烈的好氧呼吸和硝化作用,因此上游的 CO_2 通量主要由好

氧呼吸和硝化作用的速率决定；中游（内伶仃洋）主要是混合控制， CO_2 通量主要由上游输入超额 CO_2 的量决定；下游（万山群岛附近水域）则主要由净群落生产力控制。

在 CO_2 释放通量发生显著季节变化的同时，珠江口的 DIC 浓度和输出通量也发生显著的季节变化。在盐度 >5 的河口混合区，DIC 基本呈保守分布。然而在 $S<5$ 的低盐度区，DIC 的分布却非常复杂。冬季，淡水端的 DIC 高达 $>2700 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ，并随盐度的升高而降低；相反在夏季，淡水端的 DIC 却低至 $<1000 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ，并随盐度的升高而升高。伶仃洋上游 DIC 和 TAlk 这种复杂的季节变化主要是各支流之间的混合和观测的淡水端的位置转移造成的。DIC 的输出通量随淡水流量的增大而增大。简单箱式模型的分析表明，南海北部陆架的 CO_2 通量对珠江 DIC 输出通量的变化非常敏感。

在充分考虑季节变化的基础上计算出珠江口的年均 CO_2 释放通量为 $6.9 \text{ mol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。整个珠江口每年向大气释放 $3 \times 10^{10} \text{ mol}$ 的 CO_2 ，相当于珠江 DIC 输出通量的 6%。与世界上其他河口相比，珠江口的 CO_2 通量较低，与热带/亚热带的印度河口相当，远低于中纬度的欧洲河口和长江内河口。珠江口 CO_2 通量数据及其与其他河口的比较表明，全球河口的 CO_2 释放总量可能被高估，原因是大河河口的 CO_2 通量数据不足，而大河河口的 CO_2 通量看起来比较低。珠江口的 CO_2 释放量与 DIC 输出通量相比非常低，其比例比欧洲河口低一个数量级。

与珠江口不同，所有调查航次期间密西西比河的 DIC 和 TAlk 都比墨西哥湾北部的海水高，DIC 和 TAlk 都 $>2400 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ，而且在河口混合过程中发生显著的 DIC 生物去除现象。对 DIC 和 TAlk 分布的分析表明，净光合作用和钙化作用是影响密西西比河口碳酸盐系统的主要过程，通过碳酸盐系统参数估算了密西西比河口的净群落生产力。密西西比河口/冲淡水区的净群落生产力非常高，夏季平均值高达 $3.6 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ，春、秋季也高达 $1.2\text{-}1.3 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ，是所有已见报道的河口/陆架系统中是最高的。这个区域在 3-6 月间净生产 $3.5 \times 10^{11} \text{ g C}$ 的有机碳，可以提供形成墨西哥湾北部夏季底层缺氧所需有机碳的 70% 以上。

两个系统的碳酸盐分布不同。珠江口上游是复杂的三端混合，而密西西比河口是简单的两端混合。珠江口上游的呼吸作用和硝化作用等异养过程很强，相反，密西西比淡水区受浮游植物生产力影响很大；在密西西比河冲淡水区观测到强烈的钙化作

用信号，而珠江口没有。珠江口是大气 CO₂ 的源，而密西西比河口是大气 CO₂ 的汇。

关键词：低纬度河口；大河河口；珠江口；密西西比河口/冲淡水；碳酸盐系统；季节变化； $p\text{CO}_2$ ；CO₂ 通量；净群落生产力；比较

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

It has been estimated that at global scale, the CO₂ emission from estuaries is 0.34 Gt C yr⁻¹, which is comparable to the CO₂ sequestration by the coastal oceans beyond estuaries. However, this estimation is based on very limited CO₂ flux data in estuaries. In particular, CO₂ fluxes in low latitude estuaries have not been well evaluated. It is worth noting that the surface area of low latitude estuaries is 0.56×10^6 km², accounting for 60% of the total surface area of the global estuaries. It is thus speculated that low latitude estuaries may play an important role in estimating the global estuarine CO₂ emission. Pearl River estuary and Mississippi River plume are two low latitude large river estuaries, which discharge to semi-closed oligotrophic coastal oceans. However, they are different in carbonate contents, productivity, etc. To better constrain the CO₂ fluxes and controls in low latitude estuaries, this thesis will make an overall study on the carbonate system in the two estuaries and try to make a comparison between them. We will reveal the significance of low latitude estuaries in the global estuarine CO₂ emission, and the potential impact of river/estuaries on the carbon cycle in the adjacent shelf.

This study is based on the data collected from 7 cruises conducted in the Pearl River estuary and from 5 cruises in the Mississippi River plume. The scientific questions include: (1) What is the maintaining mechanism of the high $p\text{CO}_2$ in the upper Pearl River estuary? (2) What are the seasonal pattern and controls of the CO₂ flux in the Pearl River estuary? (3) What are the seasonal variability and influencing factors of DIC concentration and export flux in the Pearl River estuary? (4) What are the distribution pattern and main influencing processes of carbonate system in the Mississippi River plume? (5) What is the global significance of the CO₂ flux study in the Pearl River estuary? (6) What are the main differences of carbonate system between the two estuaries?

Significant spatial and seasonal variations of surface water partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$) were observable in the Pearl River estuary. It was as high as 7000 μatm in the upper estuary and decreased downward. In terms of seasonality, substantially higher $p\text{CO}_2$ was observed in warm and wet seasons than in cold and dry seasons. As a consequence, CO₂ emission from the Pearl River estuary system in summer was ~ 6 times of that in winter. The controlling mechanism of the CO₂ flux in upper estuaries were the rates of aerobic respiration and nitrification; excess CO₂ load from upstream controlled the CO₂ flux from

the mid estuaries; while net community productivity dominated the $p\text{CO}_2$ level in the lower estuary.

The DIC concentration and export flux from the Pearl River estuary also showed large seasonal variability. While DIC showed conservative distribution at $S > 5$, DIC in the upper Pearl River estuary at $S < 5$ showed different pattern between summer and winter. In winter, DIC was up to $2700 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in freshwater and decreases with salinity. In contrast in summer, it was lower than $1000 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in freshwater and increased with salinity. DIC export flux was much higher in summer than that in winter. Influencing factors of DIC distributions are discussed in detail. Result of a simple box model shows that CO_2 flux in the adjacent northern South China Sea shelf is very sensitive to the DIC export flux from the Pearl River estuary.

Considering seasonal variation, the annual average CO_2 flux from the Pearl River estuary is $6.9 \text{ mol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. The entire Pearl River emits $3 \times 10^{10} \text{ mol C yr}^{-1}$ of CO_2 to the atmosphere, which accounts for 6% of the DIC export flux from the Pearl River. Compared with other estuaries in the world, CO_2 flux from the Pearl River estuary is similar to the tropical/sub-tropical Indian estuaries and much lower than that from the temperate estuaries. Integrating our CO_2 flux from the Pearl River estuary with other published studies in other estuaries, we argue that the estimate of the global estuarine CO_2 emission may be largely over-estimated, as large river estuaries are not included, while CO_2 flux from large river estuaries seems much lower.

Contrasting to the Pearl River estuary, both DIC and TAlk in the Mississippi River are higher than the seawater of the northern Gulf of Mexico in all surveyed seasons. Net photosynthesis and calcification are important in the carbonate system distributions. Average net community production estimated from DIC and TAlk distribution in the Mississippi River plume is $3.6 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in summer and $1.2\text{-}1.3 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in spring and fall, which is highest among the large river plume/estuaries. The net organic carbon production in the Mississippi River plume in March-June is $3.5 \times 10^{11} \text{ g C}$, providing more than 70% of the labile organic carbon needed for developing the mid summer hypoxia in the northern Gulf of Mexico.

Distributions of carbonate system in the two estuaries are different. Mixing in the Pearl River estuary is more complicated than the Mississippi River plume. The Pearl River

estuary is a complex 3 end-member mixing system, while the Mississippi River plume is a simple 2 end-member mixing system. However, influence of phytoplankton productivity in the Mississippi River plume is much stronger than that in the Pearl River estuary.

Calcification in the Mississippi River plume is significant, while there is almost no signal of calcification in the Pearl River estuary. The Pearl River estuary is a CO₂ source of the atmospheric CO₂, while the Mississippi River plume is a CO₂ sink.

Key Words: Low latitude estuaries, Large river estuaries, Pearl River estuary, Mississippi River plume, Carbonate system, Seasonal variation, $p\text{CO}_2$, CO₂ flux, Net community production, Comparison

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库